

**Method of providing a metal pattern on an electrically insulating substrate in an electroless process**

**Veröffentlichungsnummer** EP0647729  
**Veröffentlichungsdatum:** 1995-04-12  
**Erfinder** WILLARD NICOLAAS PETRUS (NL); VAN DEN BOOGAARD HENRICUS JOHA (NL); VAN DEN BREKEL CORNELIS HENDRI (NL); VAN DER SLUIS-VAN DER VOÖRT EL (NL)  
**Anmelder:** PHILIPS ELECTRONICS NV (NL)  
**Klassifikation:**  
- **Internationale:** C23C18/16  
- **Europäische:** C23C18/16B2; G02F1/1335F1; H05K3/18B2C  
**Anmeldenummer:** EP19940202868 19941004  
**Prioritätsnummer(n):** BE19930001063 19931011

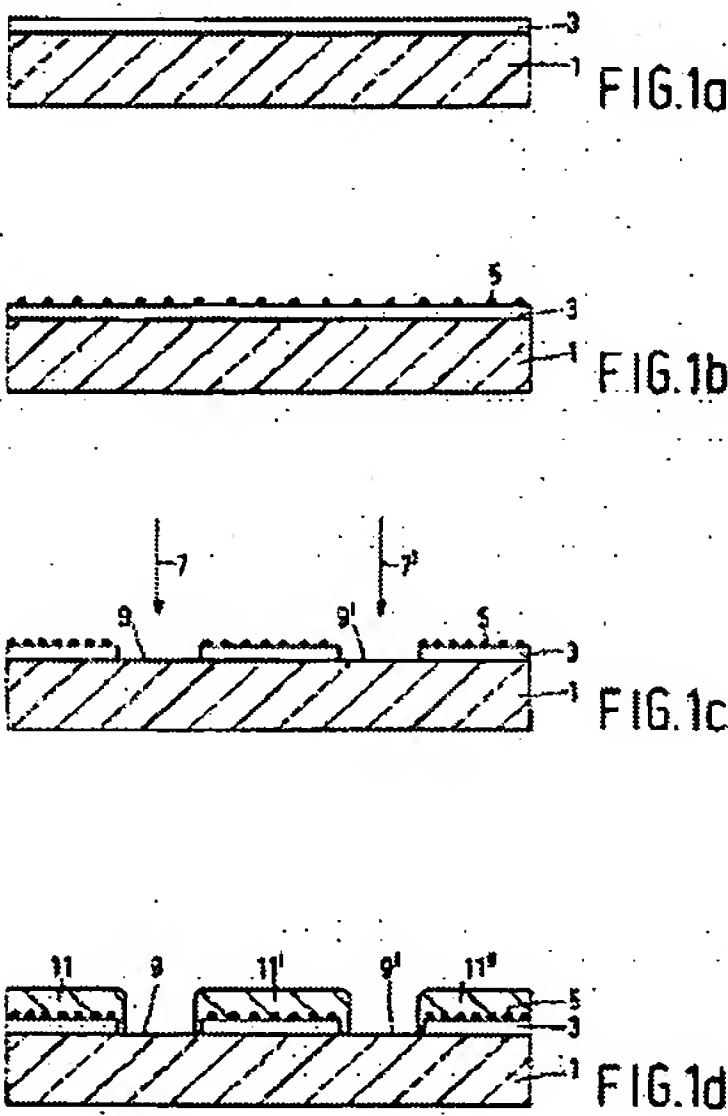
**Auch veröffentlicht als**  
JP7188936 (A)  
BE1007610 (A)  
EP0647729 (B1)

**Zitierte Dokumente**  
US4882200  
US4681774  
EP0557952  
EP0287843

**Report a data error here**

**Zusammenfassung von EP0647729**

Metal patterns (11, 11', 11'') can be provided on a glass substrate (1) in an electroless process by modifying the substrate with a silane monolayer (3), nucleating said monolayer with a polymer-stabilized Pd sol (5) and, subsequently, locally removing the Pd nuclei and silane layer (9, 9') with a pulsed laser. Neither a photoresist nor organic solvents are used. The method can very suitably be used for the manufacture of the black matrix on a faceplate of display devices, such as the passive plate for an LCD.



Daten sind von der **esp@cenet** Datenbank verfügbar - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 23 C 18/16

⑧⑦ EP 0 647 729 B1

⑩ DE 694 03 876 T 2

②①	Deutsches Aktenzeichen:	694 03 876.8
⑧⑥	Europäisches Aktenzeichen:	94 202 868.9
⑧⑥	Europäischer Anmeldetag:	4. 10. 94
⑧⑦	Erstveröffentlichung durch das EPA:	12. 4. 95
⑧⑦	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	18. 6. 97
④⑦	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	2. 1. 98

DE 694 03 876 T 2

③⑩ Unionspriorität:

9301063 11.10.93 BE

⑦③ Patentinhaber:

Philips Electronics N.V., Eindhoven, NL

⑦④ Vertreter:

von Laue, H., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 22335 Hamburg

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

⑦② Erfinder:

Willard, Nicolaas Petrus, NL-5656 AA Eindhoven, NL;  
van den Boogaard, Henricus Johannes Adrianus P.,  
NL-5656 AA Eindhoven, NL; van den Brekel, Cornelis  
Hendricus Joannes, NL-5656 AA Eindhoven, NL; van  
der Sluis-van der Voort, Elisabeth, NL-5656 AA  
Eindhoven, NL

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines metallischen Musters auf einem elektrisch isolierenden Substrat durch  
stromlose Plattierung

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 694 03 876 T 2

## Verfahren zum Herstellen eines metallischen Musters auf einem elektrisch isolierenden Substrat durch stromlose Plattierung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum stromlosen Herstellen eines Metallmusters auf einem elektrisch isolierenden Substrat, wobei das Substrat vorbehandelt und danach örtlich belichtet wird, wonach das Substrat unter Bildung des Metallmusters auf nicht-belichteten Gebieten mit einer wässrigen Metallsalzlösung in  
5 Kontakt gebraucht wird.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Verfahren zum Herstellen einer "Black Matrix" aus Metall auf einer gläsernen Frontplatte einer Bildwiedergabeanordnung, wie einer Farbbildröhre oder einer Flüssigkristallwiedergabeanordnung.

Stromlose oder chemische Metallisierung ist eine einfache und preisgünstige Methode zum Metallisieren dielektrischer Substrate, wie Glas, Keramik und  
10 Polymerkunststoffe. Dazu werden stromlose Metallisierungsbäder, wie Kupfer- und Nickelbäder, verwendet, die komplexierte Metallionen und ein Reduktionsmittel enthalten. Auf katalytischen Oberflächen werden die Metallionen zu Metall reduziert. Oft werden metallische Pd-Keime auf der zu metallisierenden Oberfläche angebracht,  
15 damit die Oberfläche katalytisch gemacht wird. In einer Standardprozedur wird das zu metallisierende Substrat vorher dadurch bekeimt (als Aktivierung bezeichnet), daß das Substrat entweder mit den wässrigen Lösungen von nacheinander  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{PdCl}_2$  oder mit einer kolloidalen Dispersion in Kontakt gebracht wird. In beiden Fällen werden die Pd-Keime unter Bildung eines ladungsstabilisierten Pd-Sols von adsorbierten  $\text{Sn}^{4+}$ -  
20 Ionen umgeben. Die aktivierte Oberfläche wird danach in ein stromloses Metallisierungsbad eingetaucht, wobei diese Oberfläche metallisiert wird. Die genannten Aktivierungsmethoden sind nicht-selektiv, d.h., die ganze Substratoberfläche, wie Glas, wird bekeimt und dadurch metallisiert. Diese Aktivierungsmethoden reichen durchaus für stromloses Kupfer, wobei der stark reduzierende Formaldehyd als Reduktionsmittel  
25 verwendet wird. Für die meisten stromlosen Nickelbäder sind diese Aktivierungsmethoden jedoch nicht so geeignet, und zwar wegen der niedrigeren Reaktivität der

verwendeten Reduktionsmittel, wie Hypophosphit, in diesen Bädern und wegen des niedrigeren pH-Wertes. Dies wird verursacht durch die Verwendung von  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen bei der Zubereitung des Pd-Sols, wobei  $\text{Sn}^{4+}$ -Ionen entstehen. Die auf den Pd-Teilchen adsorbierten  $\text{Sn}^{4+}$ -Ionen, die an sich als Stabilisatoren in stromlosen Nickenbädern verwendet werden, bremsen dabei die Oxydation des Reduktionsmittels. Zum Erhalten einer Nickelablagerung müssen sehr reaktive Nickelbäder ohne Stabilisatoren verwendet werden, wie ein stark alkalisches stromloses Nickelbad auf Basis von Hypophosphit ( $\text{pH} > 14$ ). Das Fehlen von Stabilisatoren in einem stromlosen Nickelbad führt jedoch zu einer schlechten Prozeßbeherrschung, zu einer schlechten Selektivität und zu der Gefahr vor Badunstabilität, d.h. spontane Nickelbildung in dem Nickelbad. Kommerzielle stromlose Nickelbäder enthalten aus diesem Grund Stabilisatoren, unter denen Schwermetallionen, wie  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  und organische Schwefelverbindungen, wie Thiourea.

Im elektronischen Anwendungsbereich ist oft eine selektive oder mustermäßige Metallisierung gewünscht. Dies läßt sich verschiedenartig erzielen. In einem subtraktiven Verfahren wird zunächst eine einheitliche Metallschicht mit der gewünschten Dicke auf dem Substrat abgelagert. Danach wird eine Photolackschicht angebracht, die mustermäßig belichtet und unter Bildung eines Musters in der Lackschicht entwickelt wird. Zum Schluß wird die Metallschicht selektiv geätzt, wonach die Lackschicht abgeschält wird. In einem additiven Prozeß wird das Substrat mit katalytischen Pd-Keimen aktiviert. Daraufhin wird auf dem Substrat eine Photolackschicht angebracht, die mustermäßig belichtet und unter Bildung eines Musters in der Lackschicht entwickelt wird. Danach wird die Oberfläche in ein stromloses Metallisierungsbad eingetaucht, wobei Metall bis zur gewünschten Dicke in den Öffnungen des Lackmusters abgelagert wird. Zum Schluß wird die Lackschicht abgeschält und die Pd-Keime werden durch eine kurze Ätzbehandlung entfernt. Die beiden Verfahren weisen den Nachteil auf, daß eine größere Anzahl Verfahrensschritte und umweltschädliche Stoffe erforderlich sind, wie Lackentfernungsmittel und Metallätzbäder. Außerdem ist das Anbringen von Lackschichten auf größeren Oberflächen nicht einfach.

Es ist ebenfalls bekannt, in einem "Spincoating"-Verfahren auf einem Substrat ein Pd-Azetat- oder -azetylazetonatfilm anzubringen, wobei dieser Film mit

einem Laser örtlich zu metallischem Palladium zerlegt wird. Das Pd-Azetat auf den nicht-belichteten Teilen wird danach entfernt. Das auf diese Weise gebildete Muster von Pd-Keimen wird danach in einem stromlosen Nickel- oder Kupferbad metallisiert. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die größere Anzahl Verfahrensschritte und die hohen  
5 Laserleistungen, die zum Zerlegen des Pd-Azetats erforderlich sind. Dadurch ist die Behandlung großer Glasoberflächen sehr zeitaufwendig.

Aus der US Patentschrift US 4.996.075 ist ein Verfahren bekannt, auf einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche mustermäßig einen sehr dünnen Silberfilm anzubringen. Dabei wird die Oberfläche mit einer Lösung eines Silans mit einer Vinyl- oder Acetylengruppe  
10 in einem organischen Lösungsmittel, wie Kohlenstofftetrachlorid oder Chloroform, behandelt. Durch diese Behandlung entsteht eine Monomolekularschicht des Silans auf der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche, d.h. eine Silanschicht mit einer Dicke gleich der Länge des Silanmoleküls. Durch örtliche Bestrahlung der Silanschicht mit energetischer Strahlung, wie einem Elektronen- oder Lichtstrahl, werden die Vinyl- oder Acetylengruppen unter  
15 Bildung einer Polymerschicht untereinander chemisch gebunden und dadurch selektiv deaktiviert. Daraufhin wird die Oberfläche nacheinander in eine Lösung von Diboran in THF und in eine alkaline Lösung von Wasserstoffperoxid eingetaucht, wodurch die nicht-belichteten Vinylgruppen in Hydroxylgruppen umgewandelt werden. Danach werden die Hydroxylgruppen in Aldehydgruppen umgewandelt. Durch Behandlung mit  
20 einer wässrigen Silbernitratlösung werden die Silberionen durch die Aldehydgruppen unter Bildung einer mustermäßigen Silberschicht mit einer Dicke von nur einer Atomschicht in den nicht-bestrahlten Gebieten zu metallischem Silber reduziert. Durch spontane Umwandlung der monoatomaren Silberschicht in eine monomolekulare Silberoxidschicht kann eine zweite monomolekulare Schicht aus Vinylsilan auf der  
25 Silberoxidschicht gebildet werden, wonach die obengenannten Verfahrensschritte der Umwandlung von Vinylgruppen über Hydroxylgruppen zu Aldehydgruppen wiederholt werden. Daraufhin folgt eine zweite Behandlung mit einer wässrigen Silbernitratlösung, wodurch eine zweite monomolekulare Silberoxidschicht entsteht. Dadurch, daß diese Verfahrensschritte sehr oft wiederholt werden, entsteht ein abwechselndes Laminat  
30 von Monoschichten Silan und Monoschichten Silberoxid.

Ein Nachteil des bekannten Verfahrens ist die Vielzahl von Verfahrens-



schritten, die erforderlich sind um ein Metallmuster mit einer ausreichenden Schichtdicke von beispielsweise  $0,1 \mu\text{m}$  oder mehr zu erhalten, und zwar derart, daß die Schicht optisch dicht ist und/oder einen ausreichend niedrigen elektrischen Widerstand hat. Ein weiterer Nachteil ist die Verwendung schädlicher organischer Lösungsmittel als

5 Lösungsmittel für die Silane mit einer Vinyl- oder Acetylengruppe. Ein weiterer Nachteil ist, daß durch die vorgeschlagene Bestrahlung der Silanschicht diese Schicht durch gegenseitige Bildung der Vinyl- oder Acetylengruppen unter Bildung einer Polymerschicht, welche die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche bedeckt, deaktiviert wird. Diese abschließende Polymerschicht läßt sich nur schwer entfernen und ist oft unerwünscht. Die

10 Polymerschicht macht die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche für andere Oberflächenreaktionen un- erreichbar oder verursacht beispielsweise Heftprobleme mit anderen aufzutragenden Schichten.

Die Erfindung hat u.a. zur Aufgabe, ein Verfahren zu schaffen zum stromlosen Anbringen eines Metallmusters auf einem elektrisch isolierenden Substrat mit

15 einer relativ geringen Anzahl Verfahrensschritte, wobei weder Photolackschichten noch organische Lösungsmittel verwendet werden. Die Erfindung hat außerdem zur Aufgabe, ein Verfahren zu schaffen, das sich zum mustermäßigen Metallisieren relativ großer Substratoberflächen von beispielsweise  $25 \times 40 \text{ cm}$  eignet. Die Erfindung hat auch zur Aufgabe, ein Verfahren zu schaffen, das sich zum Gebrauch handelsüblicher stromloser

20 Nickelbäder eignet.

Diese Aufgaben werden erfüllt durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, das das Kennzeichen aufweist, daß das Substrat dadurch vorbehandelt wird, daß es mit einem wässrigen Pd-Sol in Kontakt gebracht wird, der unter Ablagerung adsorbierter Pd-Keime auf dem Substrat mit einem wasserlöslichen Polymer

25 stabilisiert wird und daß die örtliche Belichtung mit einem gepulsten Laserlichtstrahl erfolgt mit einem derartigen Energieinhalt je Puls, daß die Pd-Keime örtlich von dem Substrat entfernt werden und daß zur Bildung des Metallmusters auf den nicht-belichteten Gebieten des Substrats ein stromloses Metallisierungsbad verwendet wird. Je nach dem verwendeten wasserlöslichen Polymer kann das Verfahren bei Glassubstraten oder

30 bei anderen elektrisch isolierenden Substraten, wie Keramik und polymeren Kunststoffen angewandt werden.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Erkenntnis zugrunde, daß ein Pd-Sol, der nicht mit  $\text{Sn}^{4+}$ -Ionen sondern mit einem wasserlöslichen neutralen Polymer stabilisiert ist, d.h. mit einem Polymer mit Ketten ohne Ladungen, nicht auf einer Glasoberfläche adsorbiert, während auf anderen Werkstoffen als Glas eine ausgezeichnete Pd-Bedeckung erhalten wird. In diesem Zusammenhang wird unter dem Sol eine kolloidale Dispersion von Pd in Wasser verstanden. Wahrscheinlich beruht dieses Phänomen auf dem Entstehen einer negativen Oberflächenladung, wenn eine Glasoberfläche sich in Wasser befindet. Oberflächenänderung der Glasoberfläche durch Auftragung von Monoschichten sogar eines anderen Materials ist imstande, die Adsorptionseigenschaften des Pd-Sols zu beeinflussen. Eine Glasoberfläche kann auf sehr geeignete Weise mit mehreren Silanen modifiziert werden, wobei die Silane mit der Glasoberfläche eine chemische Bindung bilden. Das Anbringen einer (Mono)Silanschicht wird als "Silanierung" bezeichnet. Polymerstabilisierte Pd-Sole adsorbieren wohl auf silanierten Glasoberflächen und bilden dort eine katalytische Oberfläche für stromlose Metallisierung.

Es stellt sich heraus, daß die adsorbierten Pd-Keime sich örtlich durch Belichtung mit gepulstem Laserlicht ausreichender Leistung entfernen lassen. Ein dazu geeigneter Laser ist ein ArF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 193 nm und mit einem Energieinhalt von mindestens 30 mJ je Impuls je Sekunde. Ein anderer geeigneter Laser ist ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einem Energieinhalt von mindestens 900 mJ je Impuls je Sekunde. Mit der doppelten Wellenlänge von 1064 nm ist ein größerer Energieinhalt je Impuls erforderlich. Auch kann ein  $\text{CO}_2$ -Laser mit einer Wellenlänge von 10,6  $\mu\text{m}$  und mit einem Energieinhalt von 5 J je Impuls je Sekunde verwendet werden. Durch die örtliche Belichtung mit dem genannten Laserlicht entsteht ein Muster in den adsorbierten Pd-Keimen. Das gebildete Muster der Pd-Keime wird danach in einem stromlosen Metallisierungsbad unter Bildung des Metallmusters metallisiert. Mit diesem Verfahren wird eine sehr hohe Pd-Keimdichte von  $2 \cdot 10^{15}$  Pd-Atomen je  $\text{cm}^2$  erhalten, was zu einer sehr guten Auslösung von nicht nur stromlosen Kupferbädern, sondern auch von allen weniger reaktiven handelsüblichen stromlosen Nickelbädern. Die hohe Pd-Keimdichte verursacht ebenfalls eine sehr gute Adhäsion der Kupfer- oder Nickelschicht und zugleich eine hohe Selektivität für die



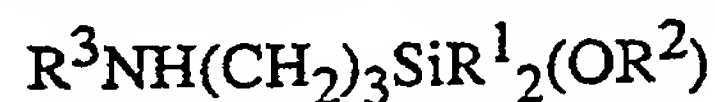
Metallisierung der nicht-belichteten Stellen gegenüber den belichteten Stellen. In diesem Zusammenhang ist anstelle von Glas auch Quarz, Quarzglas und Glaskeramik, wie Macor<sup>TM</sup> verwendbar. Auch diese letztgenannten Stoffe werden durch einen mit einem Polymer mit neutralen Ketten stabilisierten Pd-Sol nicht aktiviert, wohl aber durch die  
5 bekannten SnPd-Sole und durch SnCl<sub>2</sub>/PdCl<sub>2</sub>-Aktivierung.

Der genannte Pd-Sol läßt sich dadurch zubereiten, daß einer wässrigen HCl-haltigen Lösung eines Pd-Salzes, wie PdCl<sub>2</sub>, ein anderes Reduktionsmittel als ein Sn<sup>2+</sup>-Salz, wie H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> und Dimethylaminoboran hinzugefügt wird, wodurch metallisches Pd entsteht und wobei die Lösung zugleich einen wasserlöslichen Polymer  
10 aufweist, der den Sol stabilisiert. Sterische Hinderung der Polymerketten auf den Pd-Teilchen vermeidet Ausflockung dieser Teilchen.

Geeignete wasserlösliche Polymere mit neutralen Ketten sind Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylpyrrolidon (PVP, siehe Fig. 2). Im Falle von PVA wird ein heterodisperser Sol erhalten mit Teilchen im Bereich von 2-10 nm. Ein Teilchen von 2  
15 nm enthält etwa 500 Pd-Atome. Das Molekulargewicht und die Konzentration an Polymer wird derart gewählt, daß je Pd-Teilchen nur eine Polymerkette an dem Teilchen adsorbiert ist. Vorzugsweise wird PVP mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 10000 benutzt (beispielsweise K-15 von Fluka). Ein relativ niedriges Molekulargewicht in Kombination mit den kleinen Teilchen verursacht eine hohe Dichte an Pd-  
20 Keimen auf dem Substrat, was zu einer ausgezeichneten Auslösung der stromlosen Metallisierung, auch von Nickel. Pd-PVP-Sole sind stabiler als Pd-PVA-Sole, so daß der erstgenannte Sol eine längere Lebensdauer hat. Dadurch kann eine konzentrierte Stammlösung aus einem Pd-PVP-Sol zubereitet werden, der vor Gebrauch beispielsweise 10x verdünnt wird. Ein weiterer Vorteil von PVP gegenüber PVA ist die  
25 verringerte Schaumbildung in der Bekeimungslösung.

Die genannten polymerstabilisierten Pd-Sole sind aus der Europäischen Patentanmeldung EP-A-518422 (PHN 13.743) der Anmelderin bekannt. In der genannten Patentanmeldung wird ein Verfahren beschrieben, nach dem Indium-Zinnoxid-(ITO)-muster auf Glas selektiv metallisiert werden. Das dort beschriebene Verfahren benutzt  
30 die selektive Adsorption solcher Pd-Sole auf ITO. Eine nachfolgende stromlose Metallisierung erfolgt ausschließlich auf dem ITO.

Für die Metallisierung von Glassubstraten und bei Verwendung von Polymeren mit neutralen Ketten, wie PVA und PVP, zur Stabilisierung des Pd-Sols ist es notwendig, die Glasoberfläche vor der Bekeimung zu Silanieren. Nach der Erfindung werden wässrige Lösungen eines Silans verwendet, zur Vermeidung unerwünschter organischer Lösungsmittel. Geeignete Silane sind wasserlösliche Aminosilane mit mindestens einer Alkoxygruppe. Dazu gehören die Silane mit der Formel:



- 10 in der  $R^1 = CH_3, C_2H_5$ , Methoxy oder Äthoxy und  
 $R^2 = CH_3$  of  $C_2H_5$   
 $R^3 = H, CH_3, C_2H_5$  oder  $(CH_2)_mNHR^4$   
 $R^4 = H, CH_3$  of  $C_2H_5$  und  
 $m = 1, 2$  of  $3$  ist
- 15 Geeignete Vertreter sind 3-Aminopropyltriäthoxysilan (A 0750 von Petrarch oder  $\gamma$ -APS), 3-Aminopropyltrimethoxysilan (A 1100 von Union Carbide) und N-(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (A 1120 von Union Carbide). Die Konzentration des verwendeten Silans in Wasser ist nicht kritisch und liegt beispielsweise zwischen 0,01 und 3 Gew.%. Die Eintauchzeit des Substrats in die Silanlösung ist auch nicht
- 20 kritisch für die nachfolgende Pd-Adsorption. Eine der Alkoxygruppen des Silanmoleküls reagiert mit einer Hydroxygruppe der Glasoberfläche und sorgt für eine chemische Bindung. Selbstverständlich soll die Glasoberfläche vor der Silanierung ausreichend gereinigt werden.

Die obengenannten Pd-Sole, die mit PVP oder PVA stabilisiert sind,

25 lassen sich ebenfalls zur Bekeimung von Substraten anders als Glas verwenden, beispielsweise für Keramik, wie Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Ferrite und Indiumzinnoxid (ITO), und Kunststoffe, unter denen Polycarbonat und Polymethylmethakrylat. Silanierung dieser Substrate ist dabei nicht notwendig.

Es stellt sich heraus, daß Glassubstrate mit Pd-Solen bekeimt werden, die

30 mit wasserlöslichen Polymeren stabilisiert sind, die Ketten aufweisen mit positiven Ladungen. Ein wasserlösliches Polymer mit positiven Ladungen ist beispielsweise Poly-

2-vinylpyridin (PV<sub>2</sub>P). Gelöst in Wasser befinden sich die positiven Ladungen an einigen Stickstoffatomen der Pyridinringe (siehe Fig. 3). Ein anderes geeignetes Polymer mit positiven Ladungen ist Merquat 550<sup>TM</sup> der Firma Merck. Dieses wasserlösliche Polymer ist ein "Random"-Copolymer von Diallyldimethylammoniumchlorid (Fig. 4) und Acrylatamid (Fig. 5) und wird als eine 8,5 Gew. %ige Lösung in Wasser geliefert. In dem Copolymer enthalten die Stickstoffatome der Ammoniumgruppen die positiven Ladungen. Wegen der negativen Oberflächenladung von Glas in Wasser adsorbieren derartige stabilisierte Pd-Sole auf Glas.

Wie oben erwähnt, beträgt die Anzahl adsorbierter Pd-Atome auf der Glasoberfläche mit diesen Pd-Solen  $2 \cdot 10^{15}$  je  $\text{cm}^2$ . Mit Pd-PVA-Solen wird eine Dichte von  $3 \cdot 10^{15}$  Pd-Atomen je  $\text{cm}^2$  erreicht. Diese Werte sind mit Hilfe von XRF (Röntgen-Fluoreszenz) ermittelt worden. Eine derartige Oberfläche arbeitet sehr katalytisch und führt zu einem zuverlässigen stromlosen Metallisierungsverfahren, sogar mit weniger reaktiven stromlosen Nickelbädern. Alle bekannten stromlosen Nickelbäder sind verwendbar, wie diejenigen auf Basis von Glycine, Succinal, Pyrophosphat und Citrat. Auch können die bekannten handelsüblichen Bäder verwendet werden, wie Shipley Niposit 65<sup>TM</sup>, OMI Enplate 426<sup>TM</sup>, Shipley Niposit 468<sup>TM</sup>, OMI Enlyte 512<sup>TM</sup> und 514<sup>TM</sup>. Außer einem Nickelsalz enthält ein derartiges Bad immer ein Reduktionsmittel, wie Hypophosphit oder Dimethylaminoboran. Oft sind Stabilisatoren wie Schwefelverbindungen, Zinn- oder Bleisalze vorhanden zur Vermeidung spontaner Nickelablagerung.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum Herstellen einer schwarzen Matrix aus Metall auf Frontplatten von Bildwiedergabeanordnungen, wie einer passiven Platte einer Flüssigkristallwiedergabeanordnung (LCD), insbesondere einer solchen Anordnung mit großen Abmessungen von beispielsweise 25 x 40 cm. Die schwarze Matrix steigert den Kontrast zwischen den drei Farbfiltern Rot, Grün und Blau des Farbfiltermusters. Oft wird dazu ein dünner Chromfilm verwendet, in dem auf photolithographische Weise, d.h. das Anbringen von Photolack, Belichtung, Entwicklung, ätzung und Lackentfernung, Öffnungen angebracht werden. Die Öffnungen bilden die Bildelemente der passiven Platte der LCD und haben Abmessungen von beispielsweise 50 x 70  $\mu\text{m}$ . Nach der Erfindung wird eine gereinigte Glasplatte mit einer

wässrigen Lösung eines Silans behandelt, wodurch auf der Glasplatte eine (monomolekulare) Schicht des Silans gebildet wird. Daraufhin erfolgt Aktivierung mit einem Pd-Sol, stabilisiert mit einem wasserlöslichen Polymer. An Stellen, wo die metallene Matrix nicht angebracht werden muß, werden die Pd-Keime mit einem gepulsten Laser  
5 ausreichender Leistung entfernt. Danach werden mit Hilfe eines stromlosen Nickelbades die nicht-belichteten Gebiete unter Bildung der schwarzen Matrix vernickelt. Bei einer Dicke von 0,1  $\mu\text{m}$  ist die Nickelschicht optisch dicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist völlig additiv und es werden außerdem keine Photolacke, umweltschädliche Entwickler und Ätzmittel verwendet.

10 Die Farbfilter werden in einem Siebdruckverfahren, einem Tintendruckverfahren oder durch lithographische Techniken in den Öffnungen angebracht.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich ebenfalls zum Herstellen einer schwarzen Matrix aus Metall an Bildschirmen von Farbbildröhren, wie Elektronenstrahlröhren und Frontplatten von Flachbildschirmen anwenden, wie diese in der  
15 Europäischen Patentanmeldung EP-A-400750 (PHN 12.927) der Anmelderin beschrieben ist.

Andere Anwendungsbereiche des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Herstellung von Leitemustern für Chip-auf-Glas, Kupfermustern für Spulen in Minimotoren und das Anbringen von Metallelektroden in und um die Löcher von  
20 Glasselektionsplatten der genannten Elektronenfasern-Bildschirmen.

Es sei bemerkt, daß in der nicht-vorveröffentlichten Europäischen Patentanmeldung EP-A-577.187 (PHN 14.104) der Anmelderin Ein Verfahren beschrieben wird, wobei ein Glassubstrat dadurch selektiv metallisiert wird, daß es nacheinander silaniert, mustermäßig mit UV-Ozon oder Laserlicht bestrahlt, wobei die  
25 Silanschicht örtlich entfernt wird, und danach mit einem PVA- oder PVP-stabilisierten Pd-Sol bekeimt wird. Die Bestrahlung erfolgt dabei vor der Bekeimung. Die Bekeimung erfolgt nur an den nicht-bestrahlten Gebieten. In einem stromlosen Metallisierungsbad werden die bekeimten Gebiete metallisiert.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt und  
30 werden im folgenden näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der Prozeßschritte des erfindungs-



gemäßen Verfahrens,

Fig. 2 die Strukturformel von Polyvinylpyrrolidon,

Fig. 3 die Strukturformel von Poly-2-Vinylpyrrolidin mit einer positiv geladenen Kette,

5 Fig. 4 die Strukturformel von Diallyldimethylammoniumchlorid,

Fig. 5 die Strukturformel von Acrylatamid.

#### Ausführungsbeispiel 1

Ein polymerstabilisierter Pd-Sol geeignet für Gebrauch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird wie folgt zubereitet. Von einer  $\text{PdCl}_2$ -Lösung bestehend  
10 aus 10 g/l  $\text{PdCl}_2$  und 350 ml/l konzentrierte Salzsäure in Wasser wird 0,6 ml mit 38,4 ml Wasser verdünnt. Dieser Lösung wird 0,07 ml einer 1 Gew. %igen Polyvinylpyrrolidonlösung (PVP) in Wasser hinzugefügt. PVP hat die Strukturformel, wie diese in Fig. 2 angegeben ist, wobei in diesem Fall n etwa 90 beträgt. Die PVP rührt von Fluka  
her, Typ K-15, und hat ein mittleres Molekulargewicht von 10000. Danach wird unter  
15 Rühren 1 ml einer wässrigen 0,625 Mol  $\text{H}_3\text{PO}_2$ -Lösung hinzugefügt. Der gebildete Pd-Sol ist monodispers mit Teilchen von 2 nm und wird als Aktivierungslösung verwendet.

Fig. 1 zeigt schematisch die Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei das gläserne Testsubstrat und die anzubringenden Schichten schematisch im Schnitt dargestellt sind. Die dargestellten Schichtdickenverhältnisse sind nicht  
20 wahrheitsgetreu.

Als Testsubstrat wird eine Borsilicatglasplatte 1 (Fig. 1a) verwendet mit Abmessungen 35 x 25 mm. Das Testsubstrat wird mit einer wässrigen Lösung gereinigt, die 1 Gew. % Extran<sup>TM</sup> (ein alkalisches Reinigungsmittel der Firma Merck) enthält. Die Seifenreste werden in einem Spülvorgang mit entmineralisiertem Wasser  
25 und einer 15 minutigen UV-Ozonbehandlung entfernt.

Das gereinigte Testsubstrat wird unmittelbar dadurch silaniert, daß eine 0,025 Gew. %ige Lösung von 3-Aminopropyltrimethoxysilan (A 1100 von Union Carbide) in Wasser im Spinnverfahren angebracht wird bei einer Drehzahl von 3000 U/min, dies 20 Sekunden lang, wonach das Testergebnis 10 Minuten lang bei 80°C  
30 erwärmt wird. Durch eine Reaktion einer Methoxy- oder Silanolgruppe des Silans mit einer -SiOH-Gruppe der Glasoberfläche entsteht eine Silanschicht 3 mit einer Dicke von



etwa 1-5 nm auf der Glasoberfläche. Das verwendete Silan enthält drei reaktive Methoxygruppen, wodurch die Silanschicht aus einem dreidimensionalen Netzwerk (Polysiloxan) besteht. Das silanierte Testsubstrat wird mit entmineralisiertem Wasser gespült und getrocknet.

5 Das silanierte Testsubstrat wird danach 1 Minute lang in die obengenannte Aktivierungslösung des mit PVP stabilisierten Pd-Sols eingetaucht. Auf der Silanschicht adsorbieren Pd-Keime 5 (Fig. 1b). Analyse mit TEM ((Transmission Electron Microscopy) zeigt, daß die Pd-Keime einen Durchmesser von 2 nm haben. XRF-Analyse zeigt einen Bedeckungsgrad von  $2 \cdot 10^{15}$  adsorbierten Pd-Atomen je  $\text{cm}^2$ .

10 Nach der Aktivierungsbehandlung wird in entmineralisiertem Wasser gespült, wonach das aktivierte Testsubstrat örtlich bestrahlt wird mit einem ArF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 193 nm. Die Laserlichtstrahlen sind durch die Pfeile 7 und 7' bezeichnet (Fig. 1c). Der Laser ist gepulst mit einer Pulsfrequenz von 1 Puls in der Sekunde. Der Energieinhalt des Pulses beträgt 35 mJ. An den Stellen 9 und 15 9' (Fig. 1c) werden die Silanschicht 3 sowie die Pd-Keime 5 bis an die Glasoberfläche entfernt. Impulse mit einem Energieinhalt von weniger als 30 mJ pro Impuls zeigen sich als nicht ausreichend zum Anbringen eines Musters.

Das belichtete Testsubstrat wird danach in einem stromlosen Nickelbad gegeben, das pro Liter 20 g  $\text{NiCl}_2$ , 16 g Natriumsuccinal, 10 g Natriumhypophosphit und 2 g Natriumacetat in Wasser enthält. Das Nickelbad ist mit HCl zu einem pH-Wert 20 von 4,5 angesäuert und hat eine Temperatur von 70°C. Nach 3 Minuten wird eine Nickelschicht 11, 11', 11'' (Fig. 1d) erhalten mit einer Schichtdicke von 0,2  $\mu\text{m}$  an den unbelichteten Stellen des Testsubstrats. An den belichteten Stellen 9 und 9' wird kein Nickel abgelagert. Auf dem gläsernen Testsubstrat ist auf diese Weise eine muster- 25 mäßige Nickelschicht gebildet. Die Haftkraft der Nickelschicht an der Glasoberfläche entspricht dem "Tape Test".

Auf dieselbe Weise wie oben beschrieben wird eine gläsernen Frontplatte mit Abmessungen von 25 x 40 cm für einen LCD mit einer schwarzen Matrix versehen. Das gebildete Nickelmuster an den nicht-belichteten Gebieten der Frontplatte bildet die 30 schwarze Matrix.

#### Ausführungsbeispiel 2

Ausführungsbeispiel 1 wird wiederholt, wobei der Pd-Sol mit dem willkürlichen Copolymer von Diallyldimethylammoniumchlorid (Fig. 4) und Acrylamid (Fig. 5) stabilisiert wird. Dieses Copolymer wird von der Firma Merck unter dem Namen Merquat 550<sup>TM</sup> als konzentrierte wässrige Lösung mit einer Konzentration von 8,5 Gew. % geliefert. Diese konzentrierte Lösung wird mit Wasser zu einer Konzentration von 6,5 g/l verdünnt. 0,7 ml dieser verdünnten Lösung wird einem Gemisch von 0,6 ml wässriger PdCl<sub>2</sub>-Lösung (1 g/l) und 37,7 ml Wasser hinzugefügt, wonach 1 ml wässrige H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>-Lösung (0,625 mol/l) unter Bildung eines stabilisierten Pd-Sols hinzugemischt wird, von dem die auf den Pd-adsorbierten Polymerketten positive Ladungen tragen.

Das Glassubstrat wird auf die beschriebene Art und Weise gereinigt, wonach es unmittelbar 1 Minute lang in dem Pd-Sol untergetaucht wird. In diesem Ausführungsbeispiel erfolgt keine Silanierung des Glassubstrats. Der positiv geladene Sol adsorbiert auf der negativ geladenen Glasoberfläche, wodurch eine katalytische Oberfläche für stromlose Metallisierung gebildet wird.

Nach dem Aktivierungsvorgang wird in entmineralisiertem Wasser gespült, wonach das aktivierte Testsubstrat örtlich bestrahlt wird mit einem Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm. Der Laser ist gepulst mit einer Pulsfrequenz von 1 Impuls/s. Der Energieinhalt des Impulses beträgt 900 mJ. An den belichteten Stellen des Substrats werden die Pd-Keime entfernt.

Das belichtete Testsubstrat wird danach 2 Minuten lang in ein handelsübliches stromloses Nickelbad eingetaucht (Shipley Niposit 65<sup>TM</sup>). Dieses Bad enthält u.a. Hypophosphit als Reduktionsmittel und Pb<sup>2+</sup>- und S-Verbindungen als Stabilisatoren. An den unbelichteten Stellen des Testsubstrats wird Nickel abgelagert, während an den belichteten Stellen kein Nickel gebildet wird. Auf dem gläsernen Testsubstrat ist auf diese Weise eine mustermäßige Nickelschicht gebildet. Die Haftkraft der Nickelschicht an der Glasoberfläche entspricht dem "Tape Test".

### Ausführungsbeispiel 3

Ausführungsbeispiel 2 wird wiederholt mit einem Glassubstrat, auf dem vorher 100 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Zerstäubungsverfahren aufgetragen worden ist. Die Aktivierung, Belichtung und Metallisierung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche erfolgen auf entsprechende

Weise. Auf diese Weise wird ein Muster von Nickel auf der Oberfläche gebildet.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat drei wesentliche Prozeßschritte, und zwar das Aktivieren mit einem stabilisierten Pd-Sol, das mustermäßige Belichten mit gepulstem Laserlicht und das selektive, stromlose Metallisieren in beispielsweise einem Nickelbad. Mit diesem Verfahren ist es möglich, auf größeren Substraten auf stromlose Weise ein Metallmuster anzubringen mit relativ wenig Verfahrensschritten, ohne Verwendung von Photolack, Entwicklerflüssigkeiten und organischen Lösungsmitteln. Die Aktivierung und etwaige Silanierung erfolgen in wässrigen Lösungen. Durch die erhaltene große Pd-Keimdichte während der Aktivierungsbehandlung entsteht ein zuverlässiges stromloses Metallisierungsverfahren.

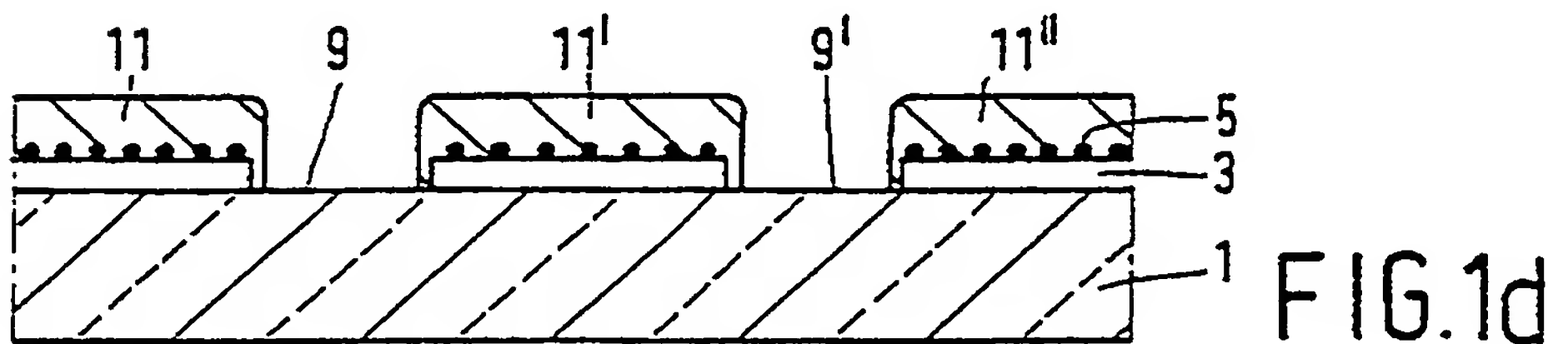
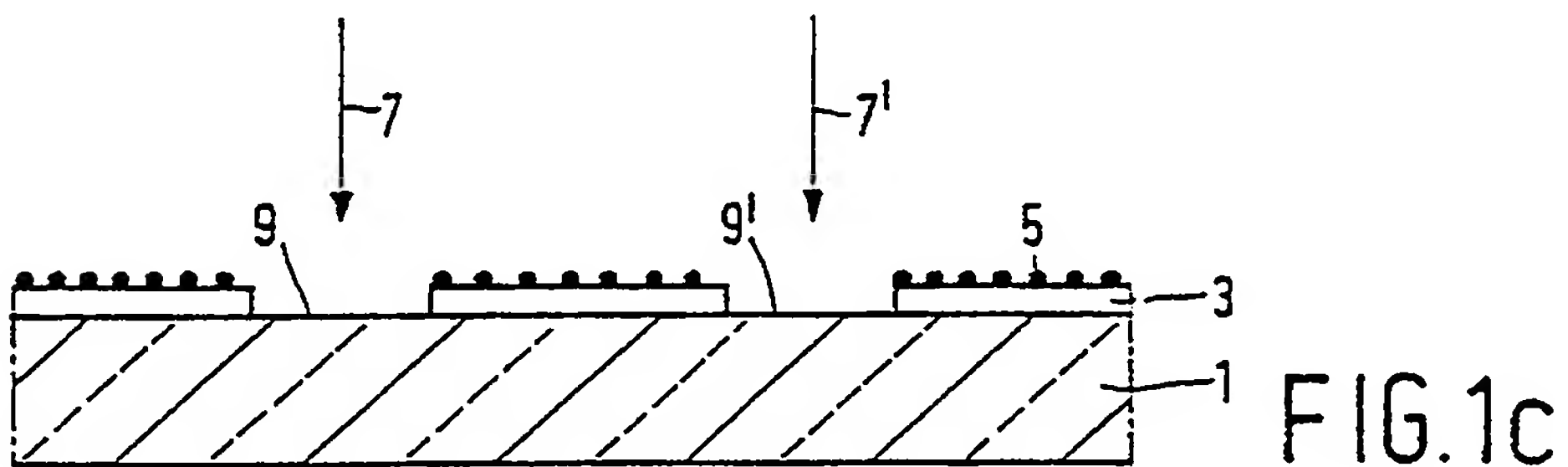
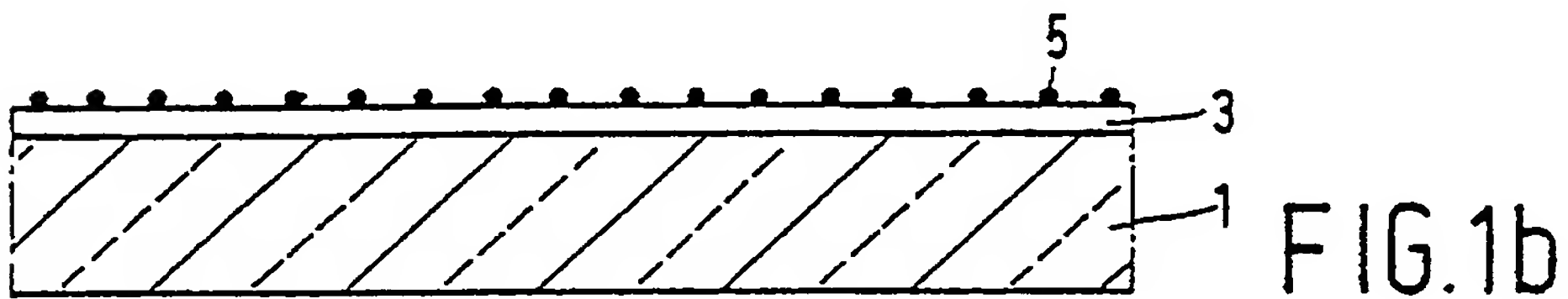
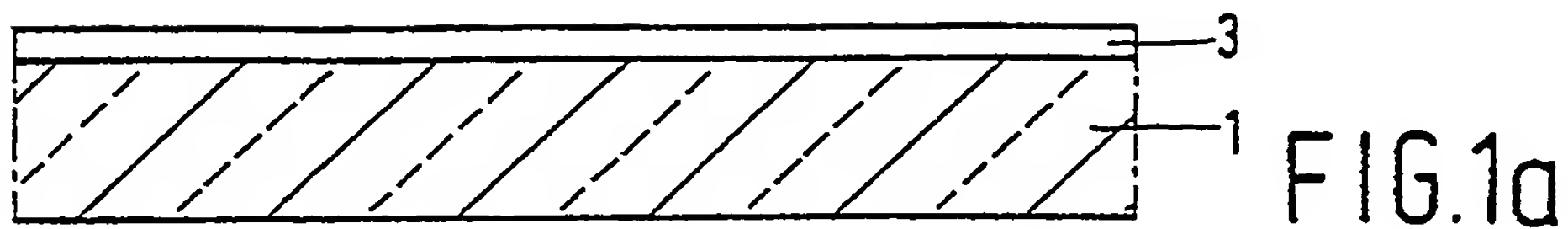
### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zum stromlosen Herstellen eines Metallmusters auf einem elektrisch isolierenden Substrat, wobei das Substrat vorbehandelt und danach örtlich belichtet wird, wonach das Substrat unter Bildung des Metallmusters auf nicht-belichteten Gebieten mit einer wässrigen Metallsalzlösung in Kontakt gebraucht wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat dadurch vorbehandelt wird, daß es mit einem wässrigen Pd-Sol in Kontakt gebracht wird, der unter Ablagerung adsorbierter Pd-Keime auf dem Substrat mit einem wasserlöslichen Polymer stabilisiert wird und daß die örtliche Belichtung mit einem gepulsten Laserlichtstrahl erfolgt mit einem derartigen Energieinhalt je Puls, daß die Pd-Keime örtlich von dem Substrat entfernt werden und  
10 daß zur Bildung des Metallmusters auf den nicht-belichteten Gebieten des Substrats ein stromloses Metallisierungsbad verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Glassubstrat verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat  
15 vorher mit einer wässrigen Lösung eines Alkoxyaminosilans silaniert wird und daß der Pd-Sol mit einem Polymer, selektiert aus der Gruppe gebildet durch Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, stabilisiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkoxyaminosilan aus der Gruppe selektiert wird, gebildet durch 3-Aminopropyltrimethoxysilan  
20 und N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilan.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pd-Sol mit einem wasserlöslichen Polymer stabilisiert wird, das positive Ladungen enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer selektiert ist aus der Gruppe, gebildet durch Poly-2-vinylpyridin und einem Copolymer  
25 von Diallyldimethylammoniumchlorid und Acrylatamid.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Substrat anders als Glas verwendet wird und daß der Pd-Sol mit einem Polymer aus der Gruppe

gebildet durch Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und einem wasserlöslichen Polymer mit positiv geladenen Ketten stabilisiert wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Laserlichtstrahl von einem ArF-Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 193 nm und einem Energieinhalt von wenigstens 30 mJ je Impuls je Sekunde herrührt.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Laserlichtstrahl von einem Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und mit einem Energieinhalt von wenigstens 900 mJ je Impuls je Sekunde herrührt.
10. Verfahren zum Herstellen einer schwarzen Matrix aus Metall auf einer gläsernen Frontplatte einer Wiedergabeanordnung unter Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1, wobei die schwarze Matrix unter Verwendung eines stromlosen Nickelbades aus Nickel hergestellt ist.





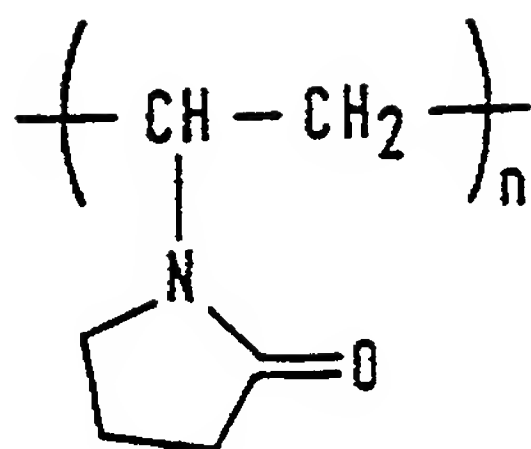


FIG.2

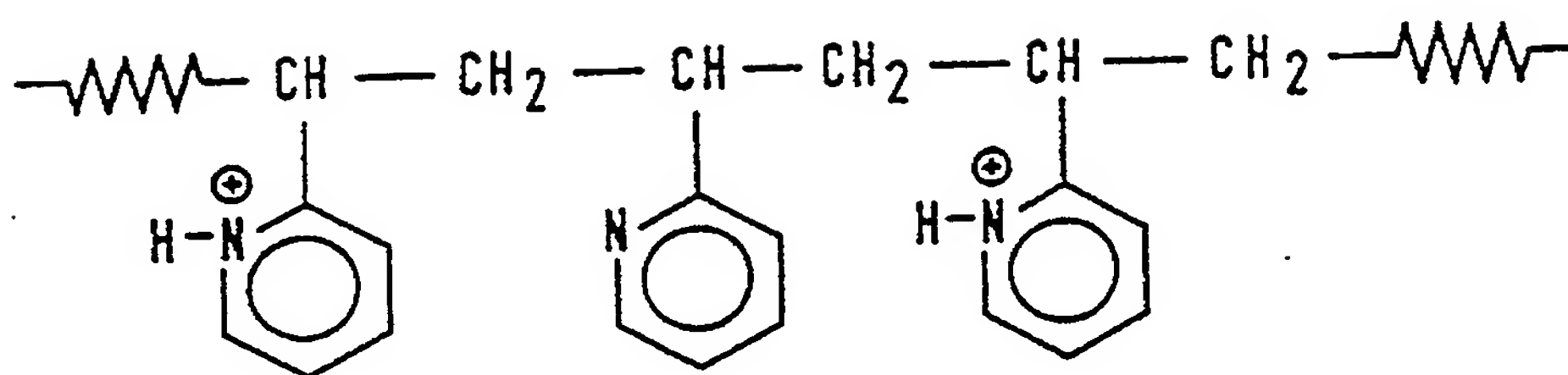


FIG.3

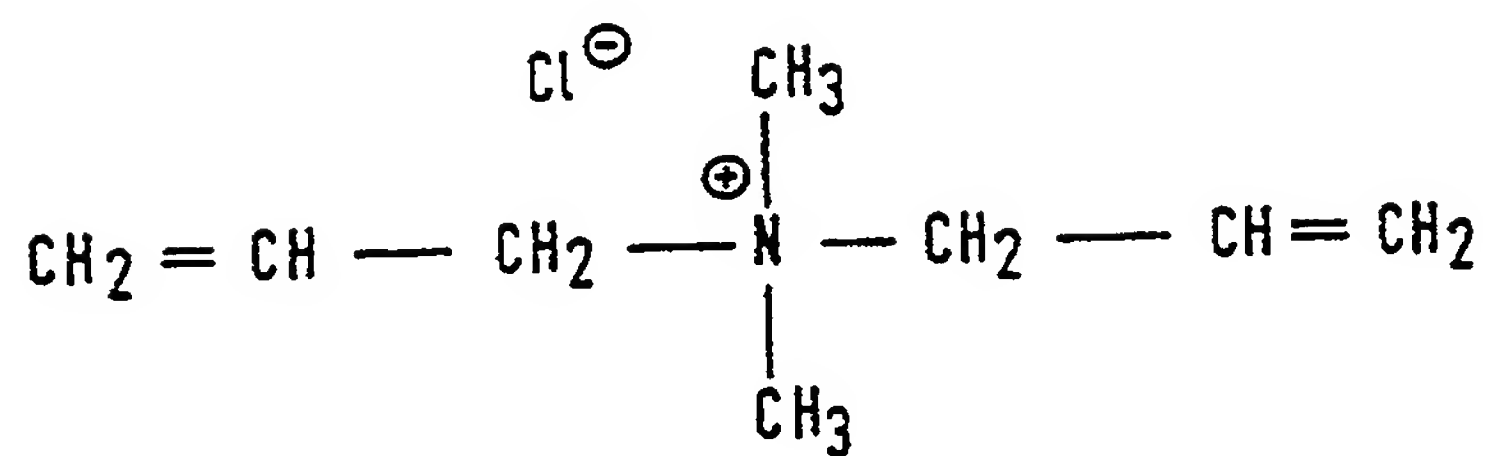


FIG.4

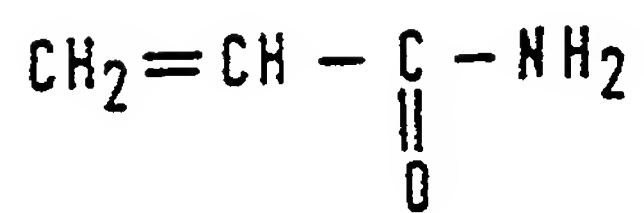


FIG.5